

理论有机化学

美国 金长振 著

中国友谊出版公司

J411/190/07.

理论有机化学

金 长 振 著

美国华盛顿大学 教授

北京医科大学 教授

中国 ~~友~~ 出版公司

理论有机化学 [美]金长振 著

中国友谊出版公司出版发行

新华书店北京发行所经销

北京怀柔平义分印刷厂印刷

787×1092 1/16 · 21 · 501,930

1990年2月第1版

1990年4月第2次印刷

ISBN7-5057-0012-X/N·7

定价: 9.20元

序

《理论有机化学》主要研究有机化合物分子的结构和有机化学反应的机理。本书第一篇《有机化合物的分子结构》，系循序从经典的电子理论演进到近代的量子力学，逐步阐述有机化合物分子种种微观的内在性质。经典的电子理论能使有机化合物的分子结构有一个清晰的具体模型，近代的量子力学则能使有机化合物分子中电子的动态有一个正确的合理观念。

有机化合物分子由其微观的内在性质表现于外在的种种状态即其宏观的物理性质。这些性质，如偶极矩、色、熔点及密度等都可以用物理方法测定出来，故第二篇即专门讨论有机物的物理性质。由于各种光谱仪器的日新月异，关于有机化合物分子的精细结构，现在也就很容易地观测到了。

第三篇《有机化学的电子理论》，系先阐述以Ingold为首的英国学派理论。他们把电子云的观念介入有机化学反应中，是理论有机化学的一个重要突破，另一个重要突破是Woodward和Hoffmann提出的分子轨道对称性守恒原则，有了这个原则，许多过去无法了解的有机化学反应才有了合理的反应机理作为基础。

第四篇《有机化学反应的基础理论》是一般化学反应也要讨论到的，但在有机化学反应上更显得重要。有机化学反应中的活性复体是反应机理中的一个关键，自从皮秒的激光光解技术成功后，它的存在也可以捕捉到了。

第五篇则要利用前四篇所讲过的分子结构、物理性质、电子理论和基础理论来解释各种有机化学反应。由此可以看到，有时根据纯理论所导出的反应机理正代表化学反应最可能的历程。

金长振识于美国圣路易华盛顿大学

目 录

序

第一篇 有机化合物的分子结构

第一章 有机化合物分子结构概论	1
1-1 碳的成链性	1
1-2 有机化合物分子的结构异构现象	2
1-3 有机化合物分子的结构不变现象	3
1-4 有机化合物分子的结构相同现象	4
1-5 有机化合物分子的结构重复现象	5
1-6 有机化合物分子的结构互变异构效应	5
1-7 有机化合物分子的共振效应	6
1-8 有机化合物分子的立体异构现象	7
第二章 有机化合物分子中键的性质	9
2-1 键长及键角的测定法	9
2-2 键长	11
2-3 键角	13
2-4 键能	14
2-5 自由转动	16
第三章 原子结构	19
3-1 Rutherford的理论	19
3-2 Bohr原子模型的两个基本假定	19
3-3 氢原子模型	20
3-4 量子数	22
3-5 Pauli不相容原理	23
3-6 能级	24
3-7 周期表与原子内的电子分布状态	28
3-8 量子力学与原子结构	31
第四章 原子价与化学键	32
4-1 化学键的种类	32
4-2 离子键	32
4-3 共价键	33
4-4 配位键	36
4-5 氢键	38
4-6 金属键	39
4-7 奇电子键	39
第五章 量子力学	40
5-1 量子论的起源	40

5-2	光电效应与Compton效应	41
5-3	光与波粒的二象性	42
5-4	测不准原理	43
5-5	Schrodinger 的波动方程式	44
5-6	含时间变数的 Schrodinger 波动方程式	45
5-7	氢原子	46
5-8	波函数的物理意义	50
5-9	氢分子	51
5-10	水及氨分子	56
5-11	正四面体碳原子	56
5-12	其他方式轨道杂化	57
5-13	分子轨道对称性	60
5-14	丁二烯的分子轨道	60
5-15	Hückel及Möbius分子轨道法	61
第六章 共振理论		63
6-1	以Lewis电子结构式为基础的共振分子	63
6-2	共振律	64
6-3	共振能	64
6-4	以量子力学为基础的共振理论	65
6-5	苯环的符号	70
6-6	吡啶	71

第二篇 有机化合物的物理性质

第七章 分子的电性及偶极矩		73
7-1	电子亲合力	73
7-2	电负性	74
7-3	极性分子及偶极矩	75
7-4	偶极矩的测定	75
7-5	键矩	77
7-6	偶极矩的方向	78
7-7	偶极矩的向量和	79
7-8	偶极矩与极性基绕单键旋转的自由度	83
第八章 色与光谱		85
8-1	色的成因	85
8-2	分子光谱的成因	86
8-3	有机化合物光谱的复杂性	89
8-4	紫外及可见光谱	90
8-5	助色团的作用	92
8-6	红外光谱	92
8-7	电子自旋共振谱	93
8-8	核磁共振谱	96
8-9	X—射线衍射	98

8-10 染料之色	98
8-11 指示剂的变色	101
第九章 熔点、沸点、溶解度、密度及折光率	103
9-1 熔点	103
9-2 沸点	115
9-3 溶解度	115
9-4 密度	116
9-5 折光率	117
9-6 粘度	117

第三篇 有机化学的电子理论

第十章 诱导效应与共轭效应	119
10-1 极化与极化率	119
10-2 电荷移动的四种形式	119
10-3 诱导效应	120
10-4 共轭效应	121
10-5 取代基对 I 效应及 M 效应的影响	122
10-6 动态诱导效应及电移共轭效应	124
第十一章 分子中的电荷分布	126
11-1 氯化氢的电荷分布	126
11-2 苯的电荷分布	127
11-3 乙烯的电荷分布状态及加成反应的速度	128
11-4 化学成键方式与电荷的分布	129
第十二章 苯衍生物的取代反应	131
12-1 亲电子试剂与亲核试剂	131
12-2 苯一元衍生物的取代反应	133
12-3 Hammett法则	134
12-4 苯二元衍生物的取代反应	135
第十三章 双键的加成反应	137
13-1 过渡态及活性复体	137
13-2 乙烯的加成反应	138
13-3 烯烃的HX加成反应	139
13-4 碳基双键的加成反应	140
13-5 加成反应的实验值	141
第十四章 Woodward-Hoffmann分子轨道对称性守恒定则与协同反应	142
14-1 Woodward-Hoffmann定则	142
14-2 电环合反应	142
14-3 芳香系过渡态理论	146
14-4 σ 移位重排反应	150
14-5 同面与异面移位	150

第四篇 有机化学反应的基本理论

第十五章 化学平衡与自由能	153
---------------	-----

15-1 化学平衡	153
15-2 自由能	154
15-3 温度对自由能及平衡常数的影响	154
15-4 诱导效应对化学平衡的影响	155
第十六章 化学平衡与分配函数	156
16-1 Boltzmann的分配法则	156
16-2 互变异构反应的平衡	156
16-3 分配函数与平衡常数	158
16-4 分子的分配函数	159
16-5 氢的异构化平衡	160
第十七章 酸与碱	162
17-1 酸与碱的定义	162
17-2 酸与碱的强度与结构	163
17-3 脂肪酸	169
17-4 不饱和酸	175
17-5 芳香酸	177
17-6 Hammett方程式	179
17-7 邻位取代基	183
17-8 其他种类的酸	184
17-9 广义的酸	184
17-10 硬软酸碱	184
17-11 生理上的酸与碱	185
第十八章 化学反应动力学	187
18-1 反应速度与反应分子浓度间的关系	187
18-2 可逆反应	188
18-3 并发反应	189
18-4 连续反应	189
18-5 催化剂	191
18-6 链锁反应	192
18-7 抑制剂	193
18-8 反应速度与溶剂的关系	193
18-9 反应速度与温度的关系	193
18-10 酸碱催化反应	194
18-11 酶动力学	196
18-12 生物化学中的酸碱催化反应	196
第十九章 分子的反应速度理论	198
19-1 分子间的势能	198
19-2 分子碰撞及反应	198
19-3 Maxwell的速度分布法则	199
19-4 Maxwell-Boltzmann分布曲线及平均速度	201
19-5 气体内的分子碰撞	202
19-6 液体内的分子碰撞	203
19-7 活性分子	203

19-8 单分子反应·····	204
19-9 双分子反应·····	205
19-10 复分子反应·····	207
19-11 有机化学及生物化学中的逼近作用·····	207
第二十章 活性复体·····	209
20-1 活性态与化学反应·····	209
20-2 活性复体的本性·····	209
20-3 共振理论与活性复体·····	210
20-4 活性复体的观测·····	213

第五篇 有机化学反应

第二十一章 有机化学的反应机理·····	215
21-1 有机化学反应的种类·····	215
21-2 离子反应·····	215
21-3 游离基反应·····	216
21-4 氧化还原反应·····	216
21-5 分子反应·····	216
21-6 各类有机化学反应机理的特点·····	217
第二十二章 脂肪族化合物的亲核取代反应·····	218
22-1 S_N2 机理·····	219
22-2 S_N1 机理·····	220
22-3 S_Ni 机理·····	223
22-4 分子重排反应·····	224
22-5 S_E2 反应·····	225
第二十三章 消去反应·····	226
23-1 消去HY形成C=C或C≡C的反应·····	226
23-2 其他形式的消去反应·····	230
第二十四章 碳碳复键的加成反应·····	231
24-1 卤素的加成·····	231
24-2 强酸的加成·····	234
24-3 亲核试剂的加成反应·····	236
24-4 炔烃的加成反应·····	236
24-5 碳烯的加成反应·····	236
24-6 1,4-加成反应——Diels-Alder反应·····	238
第二十五章 醛与酮的加成反应·····	239
25-1 醛与酮加成反应的机理·····	239
25-2 水及醇的加成·····	240
25-3 丙酮的O ¹⁸ 交换·····	241
25-4 葡萄糖的转化·····	241
25-5 缩醛的形成及水解·····	242
25-6 亚硫酸氢钠的加成·····	242
25-7 缩氨基脲的生成·····	243
25-8 苯腙及肟的形成·····	244

25-9 碳碳缩合反应	244
25-10 Cannizzaro反应	246
25-11 Meerwein-Ponndorf-Oppenauer平衡	247
25-12 Wittig反应	247
第二十六章 重排反应	249
26-1 碳正离子重排反应	249
26-2 二苯乙醇酸重排反应	254
26-3 由亏电子的氮原子所引起的重排反应	255
26-4 由亏电子的氧原子所引起的重排反应	257
26-5 Favorskii重排反应	258
第二十七章 异构化反应	260
27-1 链或核异构	260
27-2 互变异构	261
27-3 几何异构	262
第二十八章 酯的生成及水解反应	264
28-1 酯的生成及水解的酰—氧键分裂机理	264
28-2 碱催化的水解反应	264
28-3 酸催化酯化及水解反应	265
第二十九章 芳香族化合物的亲电子取代反应	267
29-1 硝化反应的机理	267
29-2 磺化反应的机理	268
29-3 卤化反应	268
29-4 Friedel-Crafts反应	269
29-5 重氮化合物的偶合反应	269
第三十章 芳香族化合物的亲核取代反应	270
30-1 单分子取代反应机理	270
30-2 双分子取代反应机理	271
30-3 苯炔反应历程	272
第三十一章 游离基反应	273
31-1 烃的氯化	273
31-2 烯烃的游离基加成反应	273
31-3 链烷的热裂解	274
31-4 芳香族游离基的取代反应	274
第三十二章 聚合反应	276
32-1 缩聚反应	276
32-2 加聚反应	278
32-3 游离基聚合反应	281
32-4 离子聚合反应	284
32-5 共聚反应	286
32-6 杂聚反应	287
32-7 调聚反应	287
32-8 生物体内的聚合反应	288

第三十三章 氧化还原反应	289
33-1 电子直接转移.....	289
33-2 氢负离子转移.....	290
33-3 氢原子转移.....	291
33-4 无机氧化剂的氧化.....	291
第三十四章 光化学反应	292
34-1 光化学反应原理.....	292
34-2 光化学反应.....	293
34-3 激光闪光光解.....	296
索 引	298

第一篇 有机化合物的分子结构

第一章 有机化合物分子结构概论

世界上现在已知的数十万种有机化合物，大都是由碳、氢、氧、氮、硫、磷和卤素等少数几种元素构成的。构成无机化合物的元素虽然包括整个周期表，但无机化合物的种类和其分子结构的复杂性都抵不上有机化合物。

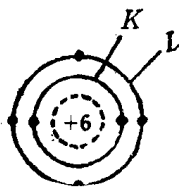
虽然严格地说起来，有机化合物和无机化合物之间并无显明的界限存在，但大多数的化合物由它们的外形、性质和结构并不难区别何者是有机化合物，何者是无机化合物。有机化合物多是气体、液体或熔点甚低的固体，容易燃烧，而不易溶于水。而无机化合物多是固体，难熔或不熔，不易燃烧，而易溶于水。当然这只不过是表面上外形和性质的差异，假若我们再继续仔细去研究和分析它们，就会发现它们在结构上也有许多不同之处。正是由于它们各自内在结构上的特点，才导出它们之间各种不同的外在的性质来。不过我们既已知道有机化合物和无机化合物之间并无显明的界限存在，则它们各自结构上的特点也不是截然可分的。有机化合物分子结构上的特点不一定无机化合物分子就完全没有，只是不那样普遍或显著罢了。而且所谓结构上的特点，也只是代表大多数的情形，并不一定每个有机化合物分子都是如此的。

1-1 碳的成键性

碳是构成有机化合物的最主要元素，所以有机化学又称为碳化合物的化学。碳有一种特性，能互相任意结成长短不同的直链、支链和环状的链，有机化合物所以能由几种简单元素形成庞杂的化合物，就是靠着碳的这种特性才发生的。碳的这种特性，其他的元素不是没有，就是非常微弱，甚至和碳性质最相近的硅也不能和碳相比。

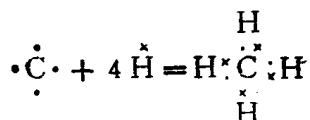
碳的原子序数为6，其原子核外共有六个电子。根据经典的原子结构理论（见第三章），其第一层K电子层有两个电子，第二层L电子层有四个电子。故碳原子如欲达到惰性气体的稳定状态，必须丢掉四个电子变成氮的电子配置，或取得四个电子变成氦的电子配置（即L层有八个电子）方可。但这都很难达到，因为碳原子不象锂原子和氟原子，锂的最外层电子层只有一个电子，氟的最外层电子层则有七个电子，它们为了达到惰性

气体的稳定状态，只要丢掉或取得一个电子就够了。但是碳原子当它先把它第一个电子丢掉的时候，它本身就具有了一个正电荷，于是第二个电子再由母体脱离时，就要受到这个正电荷的吸引，当然丢掉第三和第四个电子的时候，由于正电荷的逐渐增加，这种吸引力也要增加许多倍。反之，当碳原子取得第一个电子以后，本身已带了负电荷，于是第二个电子接近碳原子时，就要遭到排斥，负电荷愈多，这种排斥力也愈大，所以第三和第四个电子便非常不容易取得了。



实际上,碳原子和其他原子以及其本身间相互成键时,既没有丢掉也没有取得电子,而是以一种共有电子的方式成键的。我们称这种键为共价键(Covalent bond)。共价键是有机化合物分子中最主要的一种键,和离子键、配位键等化学键的性质都不相同(详见第四章化学键)。

甲烷(Methane)是由一个碳原子的四个价电子(Valence electron)和四个氢原子的四个电子经共价键而形成的分子。在此分子中,碳原子的最外面电子

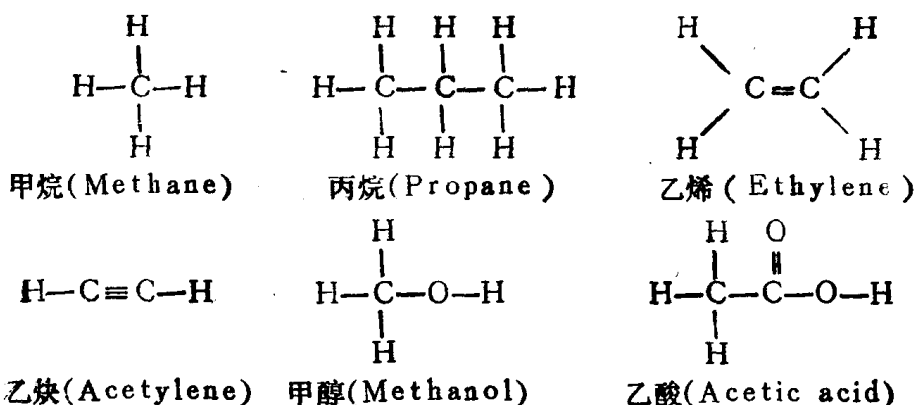


层共有八个电子,已达到氦一样的稳定状态。同时每个氢原子由于和碳原子共有电子的关系,也达到了氦一样的稳定状态。

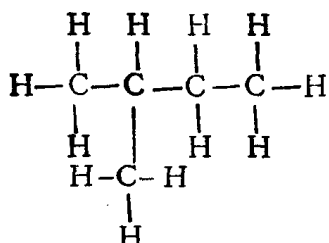
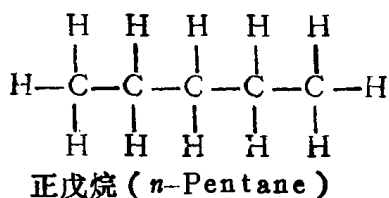
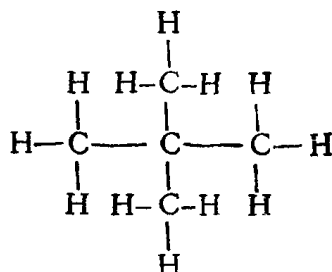
碳在甲烷中和氢的这种成键方式可以在所有其他有机化合物的分子中发现,而且它不但可以和氢这样容易释出电子的原子成键,也可以和氯那样易由别处取得电子的原子同样成键。同时,每一碳原子又可以和一个、二个、三个或四个其他碳原子相互成键,形成各种形式的碳链。而这些碳链由于其成键电子距离碳原子核只隔一层K电子层,受原子核中正电荷引力的束缚力量甚大,故较其他任何相类似的键均为坚强。例如,硅在周期表上是紧位于碳之下的元素,它的性质和碳很相近,且亦具有四个价电子。硅和硅可以结合成和碳链相似的链,硅和其他元素也可以结合成许多有机硅化合物,如甲硅烷(Silane), SiH_4 ,即与甲烷 CH_4 ,相类似。但硅链没有很长的链,性质也没有碳链那样稳定,这当然是因为硅原子的四个价电子距离其原子核较远的缘故。我们由表3-3上所列碳和硅的电离势值可看出硅原子的最外面电子层的电子脱离其母体要比碳原子容易得多,此即表示其受静电引力的束缚力量也较小。大部分的硅化合物中都是由氧原子作媒介而结合成硅氧链的结构。这种键的性质亦很坚强。

1-2 有机化合物分子的结构异构现象

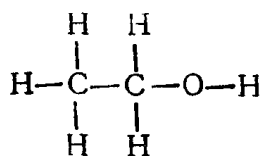
碳与碳间如各提供一个电子共有则形成单键,两个电子共有则形成双键,三个电子共有则形成三键。今若以短线代表共价键的电子对,则有机化合物的结构式可书写如下:



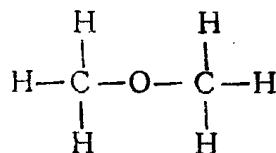
有机化合物中常有同一分子式可写出许多不同结构式,这些结构式各代表一种不同的化合物,有些化学性质非常类似,有些又全然相异。例如,含有五个碳原子的饱和烃(Saturated hydrocarbon), C_5H_{12} ,可写出下列三种不同的结构式:

异戊烷 (*iso*-Pentane)新戊烷 (*neo*-Pentane)

以上三个化合物除物理性质稍有不同外, 化学性质几乎是完全相同的。再如 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 这个分子式, 若按化学键理论 (见第四章), 可写出下列两种不同的结构式:



乙醇 (Ethanol)



甲醚 (Methyl ether)

这两个化合物不但物理性质不同, 就是化学性质也不相同。

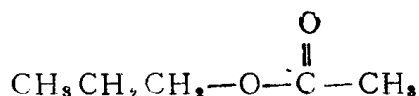
以上这些现象便是有机物分子的结构异构现象 (Structural isomerism)。结构异构现象为有机化合物各种异构现象 (Isomerism) 的一种, 常使有机化合物变得非常繁杂。例如, 含有40个碳原子的饱和烃共有异构体 6.25×10^{12} 个之多!

1-3 有机化合物分子的结构不变现象

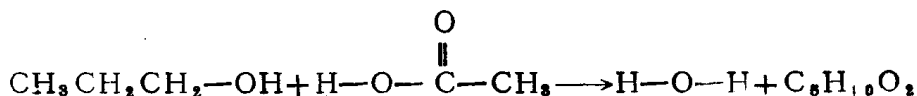
一般有机化合物在反应的时候, 其结构中大部分的键并不受影响, 尤其有些原子团能历经多次反应而不变, 这些原子团即称作基 (Radical)。因为有机化合物的基具有这种特性, 我们就可以将某一有机化合物分子中少数的键加以破坏, 使其分裂为几部分, 来研究它的结构。也可以在制作一化合物时, 选择含有该化合物一部分结构的几种试剂, 使其在某些键处破裂, 然后再使这些破裂的部分重新以另一种方式组合, 遂得到所希望的化合物。前者即研究一未知物结构的分解法 (Analytic method), 后者则为合成法 (Synthetic method)。例如, 乙酸丙酯 (Propyl acetate) 结构如不明时, 可用氢氧化钠水解, 使反应如下式:



若生成物的结构为已知时, 则知 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 必含有 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 及 $\text{O}=\text{C}-\text{C}$ 两个部分结构, 然后复由其他化学反应即可推出其结构式可能为:



最后，再由结构已知的化合物来合成此结构未知的化合物。例如，

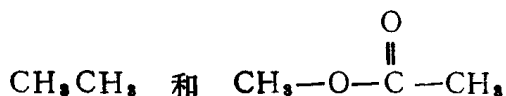


若所得之化合物与该未知化合物的性质完全相同时，则该化合物的结构即可决定。

上述反应的特点，系选择一特殊试剂NaOH使乙酸丙酯在 $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 之 $\text{O}-\text{C}$ 键处裂开，而不影响其他部分的键。然后再使破裂的部分重行组合，得到 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 及 CH_3COONa 。但我们须知，此种试剂的选择，需要根据许多经验，而根据常识判断所选择的试剂，并不一定能保证成功。例如，如想使



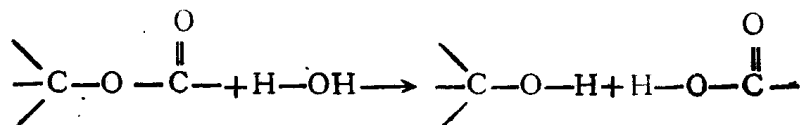
作用，得到



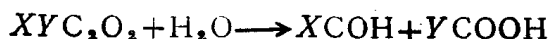
的生成物，则所作的工作必然是无效的。

1-4 有机化合物分子的结构相同现象

有机化合物中常可发现某一组化合物有一相同部分。如该组中有一化合物其相同部分发生一种反应，则该组其他化合物亦必发生相同的反应。故此一相同部分可使该一组化合物具有相同的特征，而发生一共性反应 (General reaction)。有机化合物的这种现象对研究有机化合物的结构亦有很大的帮助。因某未知物如有某种性质与一已知物的某种性质相同，则该未知物分子中必含有已知物的一部分结构在内。例如，酯 (Ester) 经水解后生成醇 (Alcohol) 及酸 (Acid)。



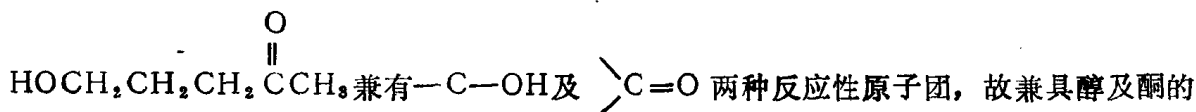
今有一未知化合物经水解后亦生成醇与酸，



则该化合物必亦为酯，而含有 $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{C}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-$ 结构。

如一有机化合物分子含有两种以上的反应性原子团，而此数种原子团在结构式中又距离

相当远时,则各有其独立的特性,可分别予以研究。但若诸原子团相互距离接近时,则发生与各个原子团均相异的性质。此时可认为系各原子团结合形成一新的结构单位,具有其自己的新的特性。凡具有此新的特性的一组化合物亦即均含有此一新的相同部分。例如,



两种特性。但当 $-\text{C}-\text{OH}$ 及 $>\text{C}=\text{O}$ 两种原子团在 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 分子中变成极端接近时,则全然失去醇和酮的性质,而具有一种新的酸的性质。凡具有此一新的性质的化合物,亦必

均含有一 $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 原子团,是为羧酸 (Carboxylic acid)。 $-\text{C}-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{O}$,

及 $-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 等反应性质原子团均称为官能团 (Functional group)。

1-5 有机化合物分子的结构重复现象

有机化合物常可由某一化合物的结构加以适当的改变而衍生出另一性质相似的化合物,然后以同样的改变又可以衍生出第三种、第四种……性质相似的化合物。在这一连串的化合物中,有一部分结构具有一种重复单位,可用 1, 2, 3, 4, ……等数目来表示。因为有机化合物的结构有这种重复单位,常使许多化合物可以归纳在一个同系列 (Homologous series) 内,而这个同系列内的每一个同系物均有一前述的共同官能团,其余部分则由其重复单位,循一定的变化从一已知的同系物将其他同系物此一部分的结构推测出来,同时它们的一部分性质也随着各个同系物的碳原子数目而作有规则的变化。这对我们不论是学习或研究有机化学都有很多方便,因我们只要在同系列中选出几个代表性的同系物来研究它们的结构和性质就够了。

有机化合物中最重要的同系列为同系物的结构中含有重复的 CH_2 原子团者。如烷烃、烯烃、炔烃、醇、卤烷、酸、醛、酮、胺……等均为一始基及一官能团的中间插入一个 CH_2 或一个由反复 CH_2 的单位构成的链而成。其中每一同系列均有其共同的化学性质,前后两同系物各相差 CH_2 , 其状态、比重、沸点、熔点等物理性质系随所含碳原子数目而顺次递变。例如,伯醇 (Primary alcohol) 的沸点可由下式推出之:

$$t = 43 + 19n$$

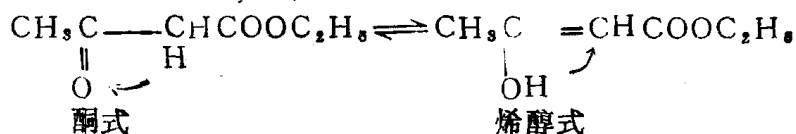
上式中 t 为沸点, n 为碳原子数。若以直角坐标表示,则上式为一直线。

生物化学中的高分子,其主要结构也有重复现象。例如蛋白质中肽键的重复,核酸中核苷酸链的重复。蛋白质的性质随氨基酸侧链不同而改变。核酸的性质随核苷酸的顺序不同而改变。

1-6 有机化合物分子的结构互变异构效应

互变异构效应 (Tautomerism) 也是有机化合物异构现象的一种,即一化合物的反应似包含有两个或多个不同结构在反应。这种效应大都是由氢原子的移动而引起的,然而亦有由其他原子或原子团的移动而引起的。最常见的,如丁酮酸乙酯 (Ethyl acetoacetate)

之酮式 (Keto-form) 和烯醇式 (Enol-form) 的互变。



互变异构体平常都以一定成分的平衡混合物存在, 有时其中某一异构体所占的成分特别的大, 有时各异构体所占的成分差不多相同。互变异构体是很难分离开来的, 但它们确实确实各有其独立的结构和性质, 只不过它们之间的能垒 (Energy barrier) 非常低, 所以极易互相变化而难以分离罢了。

大凡与双键相邻原子上有氢原子的有机化合物多有互变异构性。

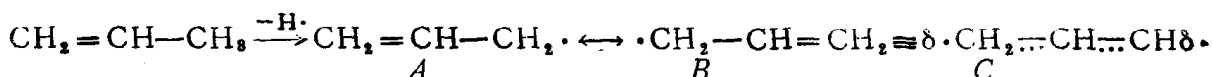


而X及Z皆为氧或氮原子时, 此种特性更强。至于互变异构效应的导因可以说全是由分子中电子云密度分布不均而引起的, 这在第三篇和第五篇中还要详细地加以讨论。

1-7 有机化合物分子的共振效应

有机化合物分子中电子的运行能引起分子的共振效应。共振 (Resonance) 与互变异构表面类似, 实质并不相同。

在1-2节中现所常用的有机化合物结构式以现代原子价的观点来看并不太适用。因为化合物分子中有许多性质, 如原子间键的长短及键角的大小等均无法只用几条简单的线在平面图形上表达出来。但这种结构式所最不能表现的性质则莫过于分子的共振效应了。例如, 烯丙基 (Allyl radical) 是丙烯分子上脱掉一个氢原子而产生的。



B式并不是A式反转过来, 而是电子在分子中运动的结果。



烯丙基可以写出A、B两种不同的电子结构式, 但实际上只是两种电子结构式的共振杂化体 (Resonance hybrid), 双箭头即表示共振, 或径用C式代表烯丙基的共振杂化体。

又Kekule认为苯 (Benzene) 的结构式是两个环己三烯 (Cyclohexatriene) 的平衡混合物 (图1-1)



此结构式一共含有三个双键。按双键的性质应有溴的加成及还原高锰酸钾等反应, 然而苯的性质实际非常稳定, 并不发生这些反应。同时根据X射线衍射法及电子衍射法得知苯环的各碳原子间距离并无参差不等的现象。苯的这种现象在40年代前后曾有多人提出共振效应的学说来解释, 可用图1-2的共振式来代表苯的结构:



在这个共振式中 $\longleftrightarrow$ 代表共振, 并不等于 $\rightleftharpoons$ 所代表的平衡。(1-2) 式中的苯也不等于 (1-1) 式的环己三烯。

共振效应原是电子在分子中运动的结果, 所以一个分子在表面上常可写出几个不同的共